

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-53022

(43) 公開日 平成6年(1994)2月25日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
H01F 1/34	B	
C01G 49/00	B	
C04B 35/38	Z	

審査請求 未請求 請求項の数2 (全10頁)

(21) 出願番号	特願平4-224613
(22) 出願日	平成4年(1992)7月31日

(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(72) 発明者	高橋 芳美 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(72) 発明者	高橋 公雄 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(72) 発明者	福嶋 弦 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ ー株式会社内
(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高密度フェライトの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 Mn-Zn系共沈フェライトにバインダーを添加して造粒し、この造粒粉をそのまま、あるいは乾燥した後成形し所定焼成温度で焼成して高密度フェライトを製造する。

【効果】 磁気特性に優れるとともに結晶粒径が小さく微細加工性に優れ、緻密性の高い高密度フェライトを得ることができ、高密度フェライトをコア材料とする磁気ヘッドの狭トラック化が可能となる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $Mn-Zn$ 系共沈フェライトにバインダーを添加して造粒し、この造粒粉を成形した後、焼成温度 $750 \sim 900^{\circ}C$ で焼成して高密度フェライトを製造する高密度フェライトの製造方法。

【請求項 2】 $Mn-Zn$ 系共沈フェライトにバインダーを添加して造粒し、この造粒粉を乾燥、成形した後、焼成温度 $1100 \sim 1200^{\circ}C$ で焼成して高密度フェライトを製造する高密度フェライトの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気ヘッドのコア材等として使用される高密度フェライトの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般にハードディスク装置やビデオテープレコーダ等のヘッドのコア材料としては、耐摩耗性が要求されることから高密度フェライトが使用される。この高密度フェライトは、耐摩耗性を有するとともに高周波数特性に優れ、しかも単結晶に比べて等方性であるため加工し易い、低コストで製造できる等の長所を有する。

【0003】 このような高密度フェライトを製造するには、たとえば、酸化鉄、炭酸マンガンを、酸化亜鉛等の微細な原料粉末を混合して配合原料を作製し、この配合原料を約 $900^{\circ}C$ で仮焼してスピネル化させる。そして、この仮焼結体を粉砕し、所望の形状に圧縮成形して、約 $1300^{\circ}C$ の高温下で本焼成を行う。このようにして得られた焼結フェライトには、粒径 $1 \sim 3 \mu m$ 程度の気孔が残存している。この気孔をなくし、緻密で粒径の小さい焼結フェライトを得るために、本焼成後、更に高温、高圧下で加熱処理を行う、いわゆる熟間静水圧ホットプレス (HIP) 処理を施して高密度フェライトが製造される。

【0004】 さらに、近年、上記高密度フェライトの製造方法としては、水溶液中での共沈反応によって合成される共沈フェライト材料を出発原料として使用する方法も採用されている。

【0005】 この共沈フェライト材料は、既にスピネル相であるので、スピネル化させるための仮焼工程を必要とせず、乾燥、成形、焼成、HIP 処理を行うという簡易な工程で高密度フェライトとなる。また、このようにして共沈フェライト材料を出発原料として得られた高密度フェライトは、共沈フェライト材料が上記配合原料に比べて組成均一性がよいことから、良好な磁気特性を発揮する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記ハードディスク装置、ビデオテープレコーダにおいては、さらなる高密度記録化を目的として狭トラック化が要求され

ており、磁気ヘッドのトラック幅を例えば $10 \mu m$ 以下に抑えようとする試みがなされている。

【0007】 ここで、狭トラック化を図る上で問題となるのは、材料の微細加工性である。ところが、上述のようにして製造される高密度フェライトは結晶粒径が $5 \mu m$ 以上と大きいので、加工に際して結晶粒の脱落、チッピング等が起き易く、その影響も大きい。このため、狭トラック加工のような微細加工を施すのが困難である。

【0008】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、結晶粒径が小さく、加工に際して結晶粒の脱落、チッピング等が起き難く、しかも緻密性の高い高密度フェライトが得られる高密度フェライトの製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上述の目的を達成するために、本発明の高密度フェライトの製造方法は、 $Mn-Zn$ 系共沈フェライトにバインダーを添加して造粒し、この造粒粉を成形した後、焼成温度 $750 \sim 900^{\circ}C$ で焼成して高密度フェライトを製造するものである。

【0010】 また、 $Mn-Zn$ 系共沈フェライトにバインダーを添加して造粒し、この造粒粉を乾燥、成形した後、焼成温度 $1100 \sim 1200^{\circ}C$ で焼成して高密度フェライトを製造するものである。

【0011】 本発明の製造方法では、出発原料としては共沈フェライト材料を使用する。共沈フェライト材料は、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等の水溶性塩が所定の組成となるように調整された水溶液中でのアルカリ溶液の添加による共沈反応、或いはこの共沈の酸化反応等から合成される。上記水溶液としては、特に限定されず、例えば硫酸塩、塩酸塩等が何れも使用可能である。

【0012】 また、合成された共沈フェライト材料には、アルカリ性水溶液中への浸漬処理を行うようにしてもよい。共沈フェライト材料は、上記浸漬処理が行われることによって表面に存在する水酸基の量が減少する。これにより、焼成初期において粒子同士が融合することが防止され、微小粒径で高密度な焼成物を得る上で有利となる。

【0013】 まず、本発明では、このような共沈フェライトにバインダーを添加して、造粒し、この造粒粉を所望の形に成形し、窒素等の不活性雰囲気中で焼成を行って焼成物を作製する。ここで、共沈フェライトをそのまま成形、焼成せず、造粒粉とした後にこれら処理を施すのは、バインダによって成形性を付加するとともに、焼成時における焼成物の粉砕を防止するためである。

【0014】 上記造粒粉を焼成する際の昇温速度は、 $100^{\circ}C/時間$ 以上とすることが好ましい。昇温速度が $100^{\circ}C/時間$ 未満の場合には、焼成雰囲気中に残存する酸素によって焼成物表面が酸化され、焼成物の気孔率も高くなる。

【0015】 また、焼成温度 T_1 は、結晶粒径の小さい

焼成物を得るには低く設定することが重要であり、750～900℃とすることにより、平均結晶粒径が0.1～0.8μmと結晶粒径の小さい高密度フェライトが得られる。焼成温度 T_1 を900℃を越えて設定した場合には、粒成長、異常粒成長が進行して結晶粒径が大きくなり、気孔率も高くなる。一方、750℃未満に設定した場合には、焼成が不十分となって完全な焼成物が得られない。

【0016】さらに本発明においては、成形に先行して予め上記造粒粉を乾燥し、乾燥した造粒粉について成形、焼成して焼成物を作製するようにしてもよい。

【0017】造粒粉の乾燥は焼成体の気孔率を低減するために行うものである。この乾燥温度は、50～150℃とすることが好ましい。乾燥温度が50℃未満の場合には、気孔率低減効果が十分得られず、乾燥を行う意味がない。乾燥温度が150℃を越える場合には、乾燥によって造粒粉中のバインダーが失われ成形性が低下する。

【0018】ここで、造粒粉を予め乾燥し焼成する場合の焼成温度 T_1 は、1100～1200℃とすることが好ましい。この範囲の焼成温度で焼成することにより、平均結晶粒径が1～2μmの高密度フェライトが得られる。焼成温度 T_1 を1200℃を越えて設定した場合には、粒成長、異常粒成長が進行して結晶粒径が大きくなり、1100℃未満に設定した場合には、気孔率が高くなって緻密性が低下する。

【0019】このようにして焼成物を作製した後、HIP処理を施して気孔を潰し、高密度フェライトを製造する。HIP処理温度 T_2 は、 $T_1 - 100^\circ\text{C} \leq T_2 \leq T_1 - 50^\circ\text{C}$ とするのが望ましい。

【0020】

【作用】Mn-Zn系共沈フェライトにバインダーを添加し造粒された造粒粉は、成形に際して粉落ちせず、成形性に優れる。また、上記造粒粉の成形体を焼成すると、バインダによって焼成物の粉砕が防止され、所定の形状の焼成物が効率よく得られる。また、焼成温度を750～900℃と低く設定すると、粒成長、異常粒成長の進行が抑えられ、平均結晶粒径が0.1～0.8μmと結晶粒径の小さい高密度フェライトが製造される。

【0021】さらに、上記造粒粉の成形に先行して、造粒粉を乾燥すると、気孔率が低く、緻密性の高い高密度フェライトが製造される。なお、予め造粒粉を乾燥して焼成する場合の最適焼成温度は1100～1200℃である。

【0022】

【実施例】本発明を適用した具体的な実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0023】実験例1

10 本実験例では、造粒、成形、焼成、HIP処理を行って高密度フェライトを製造する際の最適焼成条件を検討した。

【0024】まず、市販の共沈フェライトにバインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)を重量比で1～1.5%となるように添加してボールミルで混合し、共沈フェライト混合物を調製した。なお上記共沈フェライトの組成は、52.5mol%Fe₂O₃、27.0mol%、MnO、20.5mol%ZnOであり、目的とする高密度フェライトの組成とほぼ一致していた。

20 【0025】このようにして調製された共沈フェライト混合物をスプレードライヤー装置に投入して造粒し、この造粒粉を98～196MPaの圧力でブロック状に成形した。そして、作製された成形体を用いて焼成条件を検討した。

【0026】図1に基本的な焼成パターンを示す。すなわち、焼成を行うには、上記成形体を窒素雰囲気とされた焼成炉内にセットし、炉内の温度を昇温速度 $v^\circ\text{C}/\text{時間}$ で上昇させて焼成温度 T_1 とする。この焼成温度 T_1 を一定時間保持(本実験例では4時間)した後、冷却することによって焼成物を作製する。

【0027】昇温速度の検討

まず、このような焼成パターンにおいて、焼成温度 T_1 を800℃に固定し、昇温速度 $v^\circ\text{C}/\text{時間}$ を50～600℃/時間の範囲で変化させ、作製される各種焼成物の表面状態、気孔の発生状況を観察した。その結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

昇温速度 v ($^{\circ}\text{C}/\text{時間}$)	気孔の発生状況	表面状態
50	やや多い	やや赤み
100	少ない	黒
150	少ない	黒
200	少ない	黒
400	少ない	黒
600	少ない	黒

【0029】表1に示すように、昇温速度 v を $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上に設定して作製された焼成物は気孔の数も少なく、良好な表面状態を呈するが、昇温速度 v を $100^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 未満に設定して作製された焼成物は、表面が赤みを帯び、気孔も多く発生する。この昇温速度を低く設定した場合の気孔の発生、表面の赤変は、焼成炉内を人為的に窒素雰囲気としたとしても現実には酸素が $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ atm}$ の濃度で存在しており、これにより共沈フェライトが酸化されたからと考えられる。

【0030】焼成温度の検討

次に、上記焼成パターンにおいて、昇温速度を $150^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ に固定し、焼成温度（最高温度） T_1 を変化させ、作製される各種焼成物の結晶粒径、粒成長の様子、気孔の発生状況を観察した。その結果を表2に示す。また、焼成温度と結晶粒径の関係を図2に示す。

【0031】

【表2】

焼成温度 (°C)	平均結晶粒径 (μm)	問題点
700	焼成不可	—
750	0.2	なし
800	0.3	なし
850	0.5	なし
900	0.8	なし
950	2.0	大きな異常粒存在
1000	3.0	気孔が多い
1050	3.5	気孔が多い
1100	4.0	気孔が多い
1150	4.5	気孔が多い

【0032】図2及び表2から、焼成物の結晶粒径は焼成温度が高くなる程大きくなっており、結晶粒径の小さい焼成物を得るには焼成温度は低く設定する方が好ましいことがわかる。例えば、焼成温度を900℃以下に設定すれば、結晶平均粒径が0.2～0.8 μm の焼成物30
が得られるが、焼成温度を900℃を越えて設定した場合には、結晶粒径が大きくなるとともに大きな異常粒も発生するようになり、さらに焼成温度を高くすると気孔も多くなる。

【0033】しかし、焼成温度を750℃未満に設定した場合には、焼成が不十分となり、完全な焼成物を得られない。

【0034】したがって、気孔が少なく、結晶粒径の小さい高密度フェライトを得るには、昇温速度 v は、100℃/時間以上、焼成温度 T は750～900℃とす40
ることが好ましいことがわかった。

【0035】実施例1

本実施例では、実験例1の結果に基づいて高密度フェライトを作製し、磁気特性、機械的特性を調べた。

【0036】実験例1と同様にして成形体を作製し、この成形体を表3に示す焼成温度で、昇温速度150℃/時間、保持時間4時間で焼成し、各種焼成物を作製した。そして、これら各種焼成物を処理温度 T 、-100℃、処理圧力98MPa、処理時間4時間の処理条件でHIP処理し、高密度フェライト（実施例フェライト1～実施例フェライト4）を作製した。

【0037】このようにして作製された高密度フェライトの磁気特性を表3に、機械的特性を表4にそれぞれ示す。

【0038】また、比較として、共沈フェライトの代わりに配合原料を用いて作製した高密度フェライト（比較例フェライト1）についても、同様に磁気特性、機械的特性を調べた。その結果も表3、表4に併せて示す。なお、配合原料を用いる場合の焼成温度は1250℃である。

【0039】

【表3】

	焼成温度 T_i (°C)	平均結晶粒径 $G.S$ (μm)	飽和磁束密度 B_s (mT)	残留磁束密度 B_r (mT)	保磁力 H_c (A/m)	透磁率 μ'			T_c (°C)
						1 K	1 M	5 M	
実施例フェライト1	750	0.2	430	100	80.0	850	850	800	145
実施例フェライト2	800	0.3	430	100	60.0	900	900	750	145
実施例フェライト3	850	0.5	440	100	40.0	1000	1000	700	145
実施例フェライト4	900	0.8	440	100	24.0	1300	1300	650	145
比較例フェライト1	1250	10	450	150	8.0	10000	1500	350	145

【0040】

【表4】

	焼成温度 T _b (°C)	硬度 (Hv)	抗折強度 (N/mm ²)	密度 (kg/m ³)
実施例フェライト1	750	650	200	5.06 × 10 ³
実施例フェライト2	800	650	200	5.06 × 10 ³
実施例フェライト3	850	650	180	5.07 × 10 ³
実施例フェライト4	900	650	180	5.07 × 10 ³
比較例フェライト1	1250	650	150	5.08 × 10 ³

【0041】表3および表4からわかるように、実施例フェライト1～実施例フェライト4は、良好な磁気特性、機械的特性を有し、特に透磁率 μ' の周波数特性、抗折強度が比較例フェライト1に比べて優れており、狭トラック化を図るヘッドの材料として好適なものとなっている。

【0042】実験例2

本実験例では、造粒、成形、乾燥、焼成、HIP処理を行って高密度フェライトを製造する際の乾燥、焼成及びHIP処理の最適条件を検討した。

【0043】乾燥条件の検討

実験例1と同様にして造粒粉を作製した。この造粒粉を各種乾燥温度で5時間乾燥した。乾燥後、圧力9.8～19.6MPaでブロック状に成形し、焼成温度1200℃、昇温速度150℃/時間、保持時間4時間で焼成を行って焼成物を作製した。作製された焼成物について、成形性、気孔の発生状況について観察した。その結果を表5に示す。

【0044】

【表5】

乾燥温度 (°C)	成形性	気孔の発生状況	評価
0	良	気孔数が多い	×
50	良	気孔数が少ない(クローズドポア)	○
100	良	気孔数が少ない(クローズドポア)	○
150	良	気孔数が少ない(クローズドポア)	○
200	やや悪い	気孔数が多い(オープンポア)	×
250	粉落ち発生	気孔数が多い(オープンポア)	×
300	粉落ち発生	気孔数が多い(オープンポア)	×

【0045】表5からわかるように、造粒粉に乾燥を施さないで作製された焼成体、あるいは乾燥温度を50℃未満に設定して作製された焼成体は気孔が存在し、緻密性が不十分である。一方、乾燥温度を150℃を越えて設定して作製された焼成体は、成形に際して粉落ちが生

じ、良好な成形性が得られない。また、得られた焼成物は気孔が多く、緻密性が低い。これは、乾燥温度が高くなると、造粒粉中のバインダーが失われ、バインダーの効果が得られなくなるからである。

【0046】したがって、このことから、造粒粉の乾燥

温度は50～150℃とすることが好ましいことがわかった。

【0047】焼成条件、HIP処理条件の検討

実験例1と同様にして造粒粉を作製した。そして、作製した造粒粉を温度50～150℃で5時間乾燥し、乾燥後、圧力98～196MPaでブロック状に成形した。作製された成形体について、昇温速度を150℃/時間、保持時間を4時間に固定し、焼成温度を1000～1250℃の範囲で変化させて焼成し、焼成物を作製し

た。さらにこの焼成物について、昇温速度を400℃/時間、処理圧力を98MPa、処理時間を3時間に固定し、処理温度を950～1200℃の範囲で変化させてHIP処理を行い、高密度フェライトを作製した。そして作製した高密度フェライトについて異常粒成長、気孔の発生状況について調べた。その結果を表6に示す。

【0048】

【表6】

焼成温度 T_1 (°C)	HIP温度 T_2 (°C)	平均結晶粒径 G. S (μm)	問題点
1250	1200	>50	異常粒が多発
1200	1150	2	なし
1200	1100	2	なし
1150	1100	1.5	なし
1150	1050	1.5	なし
1100	1050	1.0	なし
1100	1000	1.0	気孔数が多少多い
1050	1000	<1	気孔数が多い
1000	950	<1	気孔数が多い

【0049】表6から、焼成物の結晶粒径は焼成温度が高くなるほど大きくなっており、結晶粒径の小さい高密度フェライトを得るには焼成温度を低く設定することが好ましいことがわかる。例えば、焼成温度を1200℃以下に設定すれば、平均粒径が1～2 μm の高密度フェライトが得られるが、1200℃を越えて設定すると、平均粒径が50 μm を越えるようになり、異常粒も多発する。

【0050】しかし、焼成温度を1100℃未満に設定した場合には、今度は気孔率が高くなり緻密性の高い高密度フェライトが得られない。

【0051】したがって、造粒粉を乾燥する場合において、気孔が少なく、結晶粒径の小さい高密度フェライトを得るには、焼成温度 T_1 は1100～1200℃とすることが好ましいことがわかった。また、HIP処理温

度 T_2 は、焼成温度を T_1 としたときに $T_1 - 100^\circ\text{C} \leq T_2 \leq T_1 - 50^\circ\text{C}$ なる関係を満たすように設定すればよい。

【0052】実施例2

40 本実施例では、実験例2の結果に基づいて高密度フェライトを作製し、磁気特性、機械的特性を調べた。

【0053】実験例1と同様にして造粒粉を作製した。そして、作製した造粒粉を温度50～150℃で5時間乾燥し、乾燥後、圧力98～196MPaでブロック状に成形した。この成形体を表7に示す焼成温度で、昇温速度150℃/時間、保持時間4時間で焼成し、各種焼成物を作製した。そして、これら各種焼成物を表7に示す処理温度で、処理圧力98MPa、処理時間3時間の処理条件でHIP処理し、高密度フェライト（実施例フェライト5～実施例フェライト7）を作製した。

【0054】このようにして作製された高密度フェライトについて、磁気特性、機械的特性について調べた。磁気特性を表7に、機械的特性を表8にそれぞれ示す。

【0055】また、比較として、共沈フェライトの代わりに配合原料を用いて作製した高密度フェライト（比較例フェライト2）についても、同様に磁気特性、機械的特性を調べた。その結果も表7、表8に併せて示す。なお、配合原料を用いる場合の焼成温度は1250℃である。

【0056】

【表7】

10

	焼成温度 T _f (°C)	HIP温度 T _i (°C)	平均結晶粒径 G. S (μm)	飽和磁束密度 B _s (mT)	残留磁束密度 B _r (mT)	保磁力 H _c (A/m)	透磁率 μ			T _c (°C)
							1 K	1 M	5 M	
実施例フェライト5	1200	1100	2.0	440	100	16.0	2000	2000	600	145
実施例フェライト6	1150	1100	1.5	440	100	20.0	1700	1700	600	145
実施例フェライト7	1100	1050	1.0	440	100	24.0	1400	1400	650	145
比較例フェライト2	1250	1200	10	450	150	8.0	10000	1500	350	145

【0057】

【表8】

	焼成温度 T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	HIP温度 T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	硬度 (Hv)	抗折強度 (N/mm^2)	密度 (kg/m^3)
実施例フェライト5	1200	1100	650	180	5.07×10^3
実施例フェライト6	1150	1100	650	180	5.07×10^3
実施例フェライト7	1100	1050	650	180	5.07×10^3
比較例フェライト2	1250	1200	650	150	5.08×10^3

【0058】表7および表8からわかるように、実施例フェライト5～実施例フェライト7は、いずれも良好な磁気特性、機械的特性を有しており、特に比較例フェライト2に比べて透磁率 μ' の周波数特性、抗折強度が優れており、狭トラック化に対応するヘッドの材料として好適なものとなっている。

【0059】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明では、 Mn-Zn 系共沈フェライトにバインダーを添加して造粒し、この造粒粉をそのまま、あるいは乾燥した後、成形し、所定の焼成温度で焼成して高密度フェライトを製造するので、磁気特性に優れるとともに結晶粒

径が小さく微細加工性に優れ、緻密性の高い高密度フェライトを得ることができる。

【0060】したがって、本発明によれば、高密度フェライトをコア材料とする磁気ヘッドの狭トラック化が可能となり、ハードディスク、ビデオテープの記録密度の向上が可能となる。

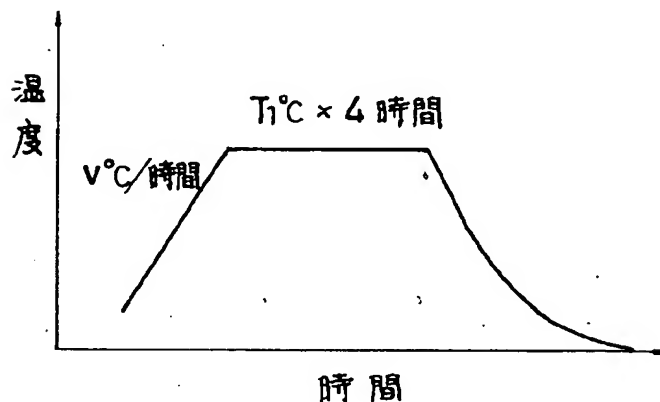
【0061】

【図面の簡単な説明】

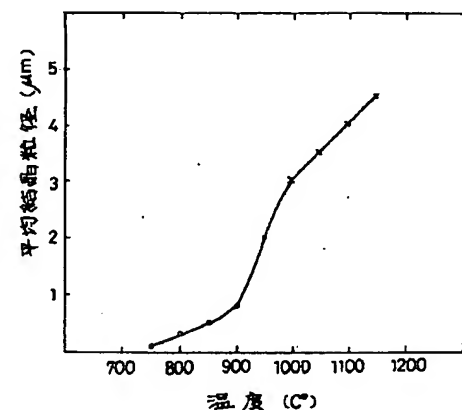
【図1】基本的な焼成パターンを示す模式図である。

【図2】焼成温度と焼成物の結晶粒径の関係を示す特性図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 ひろ子
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 細谷 健
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内